

⑫ 公開特許公報(A) 平2-206660

⑤ Int. Cl.⁵

C 09 D 5/44

識別記号

PRJ

庁内整理番号

7107-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 カチオン電着塗料組成物

⑰ 特 願 平1-26488

⑱ 出 願 平1(1989)2月3日

⑲ 発 明 者 遠 山 稔 大阪府茨木市見付山1丁目9番13号

⑲ 発 明 者 白 坂 彰 敏 兵庫県川西市久代4丁目4番18号

⑲ 出 願 人 神東塗料株式会社 兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号

日 月 年 日 時 分 秒

1. 発明の名称

カチオン電着塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1. カチオン型水性樹脂の水性分散液と既架橋微小樹脂粒子とを含有し、前記既架橋微小樹脂粒子が、活性水素含有化合物(A)と活性二重結合含有化合物(B)との内部架橋された付加重合体よりなり、かつカチオン性基を含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物。
2. 化合物(A)が、活性水素基を分子中に少なくとも2個有する化合物である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。
3. 化合物(B)は、カルボニル基に隣接する α 、 β エチレン性二重結合を分子中に少なくとも2個有する化合物である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。
4. 既架橋微小樹脂粒子中のカチオン性基は、化合物(A)および又は化合物(B)に含ま

れるアミノ基であり、1g当たり0.3～3ミリグラム当量含有される請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、被塗物端面の防錆(以下エッチ防錆と呼ぶ)に優れたカチオン電着塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題点〕

従来、塩基性基を有する樹脂を有機酸で中和し、水で希釈したカチオン型水性液に直流電気を通じ、陰極被塗物を被覆するカチオン電着塗装は産業上広い範囲にわたって利用されており、そのための組成物も種々考案されている。

しかしながら、従来の組成物は近年の自動車防錆に対する要求、すなわち、高水準のエッチカパー性能(ひいてはエッチ防錆性)への要求を満たしていない。被塗物の他の部位

を塗膜厚15~25 μ でカチオン電着塗装して充分な防錆力を付与したつもりでも、エッチは0~3 μ の膜厚しか形成されず(膜厚はエッチ角度の影響を受ける)エッチからの錆発生が早く、被塗物全体としての防錆力維持に問題を有しているため、カチオン電着塗装以外の手段にかかる手段(例えば、塗装前の切断・加工時にエッチを人目のつかない部位にくるように内側へ折り曲げたり、カチオン電着塗装後にエッチを他の材料で更に被覆するなど)で対策を施しているのが実状である。
(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、カチオン電着塗料のエッチ防錆力向上について鋭意研究を重ねた結果、活性水素含有化合物と、活性な二重結合を有する化合物より合成され、粒径が0.05 μ ~3 μ の既架橋微小樹脂粒子の水性分散液を、従来公知のカチオン電着塗料に添加することにより、従来と同様な外觀、防錆性を保持したまま、優れたエッチ防錆が得られることを

、特開昭60-90273号公報)等のアミノ基含有樹脂またはスルホニウム基含有樹脂あるいはホスホニウム基含有樹脂等が挙げられる。

上記カチオン型水性樹脂は酸で中和して水分散型または水可溶性にして使用される。使用し得る酸は鉱酸または有機酸のいずれであってもよく、例えば硝酸、乳酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、塩酸、リン酸および硫酸が挙げられる。

水性塗料組成物は水を主とする分散溶液であるが、水の他に他の溶液、例えば炭化水素、アルコール、エステル、エーテルおよびケトン類を添加してもよい。これらの溶剤の量は重要ではないが樹脂固形分に対し0.1~40重量%、好ましくは0.5~25重量%である。

本発明のカチオン電着塗料組成物は、カチオン型水性樹脂に必要な応じて公知の硬化剤、例えばメラミン樹脂またはブロック化ポ

見いだし、本発明の完成に至った。

本発明は、カチオン型水性樹脂の水性分散液と既架橋微小樹脂粒子とを含有し、前記既架橋微小樹脂粒子が、活性水素含有化合物(A)と活性二重結合含有化合物(B)との内部架橋された付加重合体よりなり、かつカチオン性基を含有することを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。

本発明のカチオン型水性樹脂は従来公知のいかなるものであってもよい。例えば、アミン変性エポキシ樹脂系(特公昭54-4978号公報、特開昭54-93024号、特公昭53-47143号公報および特開昭53-8673号公報、特開昭55-80436号公報、特開昭59-206442号公報)、アミン変性ポリウレタンポリオール樹脂系(特開昭54-15449号公報および特開昭55-115476号公報)、アミン変性ポリブタジエン樹脂(特開昭53-16048号公報、特開昭53-142444号公報

リイソシアネート化合物またはエステル交換硬化剤を配合してもよい。

本発明カチオン電着塗料組成物は、硬化触媒としてコバルト、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、カルシウム、ジルコニウムの有機酸塩、もしくは二酸化マンガン又は有機スズ化合物を添加してもよい。コバルト、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、カルシウム、ジルコニウムの有機酸塩もしくは二酸化マンガンは酸化重合の硬化触媒として、ジブチルスズオキシサイド、ジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物はブロック化イソシアネートの解離触媒として利用される。

含有量は金属に換算して樹脂固形分に対して0.005~20重量%、好ましくは0.05~1.0重量%である。

本発明のカチオン電着塗料組成物はさらに顔料、例えば珪酸アルミニウム、沈降性硫酸バリウム、カオリン、沈降性炭酸カルシウム等の体質顔料、酸化チタン、カーボンブラッ

ク、亜鉛華、ベンガラ、二酸化マンガンの着色顔料、ストロンチウムクロメート、クロム酸鉛、塩基性珪酸鉛、リンモリブデン酸アルミなどの防錆顔料を添加してもよい、これらの顔料は限定的ではない。

本発明カチオン電着塗料組成物はさらに他の添加剤を添加してもよい。添加剤の具体例は界面活性剤、アルコール、ケトン、エーテル等の有機溶剤、流れ調整剤、紫外線吸収剤、界面活性剤等がある。

本発明のカチオン電着塗料組成物はディップ、スプレー等の塗装方法により塗装できるが、電着塗装が好適である。電着を行う条件は一般の電着する条件と類似する。印加電圧は変化させてもよく、例えば1ボルトの低電圧にしてもよいが、典型的には50～500ボルトの範囲である。電流密度は通常、1.0～15アンペア/平方フィートであるが、電着中に減少する。このことは絶縁被膜が形成されることを示すものである。

0.3～3.0ミリg当量のアミノ基を含有する必要がある。このアミノ基はこれら化合物のどちらか一方にだけ含有されていてもよいし、両方に含有されていてもよい。

上記1分子中に少なくとも2個以上の活性水素を含有する化合物(A)の活性水素とは第1級または第2級アミノ基、チオール基、活性メチレン基に含まれる活性水素を示しており、1分子中に少なくとも2個以上の活性水素を含有する化合物(A)とは、これらの基を1分子中に2個以上含有している化合物及びこれらの基を1分子中に少なくとも1個含有した化合物の2分子以上またはこれらの基を1分子中に2個以上含有した化合物の1分子以上で変性されたポリエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂等一般に公知な塗料用樹脂を包含する。

一方1分子中に少なくとも2個以上の活性2重結合を含有する化合物(B)の活性2重

電着において、被覆組成物は種々の電気伝導性支持体、特に金属、例えば銅、アルミニウム、鋼、マグネシウム等ばかりでなく、金属化プラスチックや伝導性カーボン被覆物等に適用できる。

本発明において用いられる既架橋微小樹脂粒子は、1分子中に少なくとも2個以上の活性水素を含有する化合物(A)と1分子中に少なくとも2個以上の活性2重結合を含有する化合物(B)とから製造される。この微小樹脂粒子の粒径は0.05～3μmが好ましく3μmを超える安定な水分散液として得られず、また焼付塗膜に欠陥が出るなどして好ましくない。また0.05μm未満では、焼付時にエッジ部の流動を押さえるといった効果が少なく、充分なエッジ防錆が得られない。さらにこれら化合物のうち少なくとも、一方には、これから製造された既架橋微小樹脂粒子が安定に水に分散されるに必要なカチオン性を与えるため、かかる架橋微小樹脂粒子1g当り、

結合とはカルボニル基に隣接するα、βエチレン性2重結合であり、かかる化合物(B)とは、かかる2重結合を1分子中に2個以上含有している化合物及び、これらの2重結合を1分子中に1個含有した化合物の2分子以上またはこれらの2重結合を1分子中に2個以上含有した化合物の1分子以上で変性された上記一般に公知な塗料用樹脂を包含する。

ここでかかる変性とは以下に示すような一般に公知な反応により樹脂と上記化合物とを結合させることであるが、この時に、変性後の組成物1分子中に少なくとも2個以上の活性水素あるいは活性2重結合が残存している必要がある。

上記化合物と上記樹脂との反応は次の例があげられる。

(a) 分子内に1個以上の第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有するアミン化合物と樹脂中のエポキシ基との反応。

(b) かかるアミン化合物とポリエステル樹脂中

のカルボキシル基とのアミド化反応。

- (c) かかるアミン化合物及びまたは分子内に1個以上の第1級アミノ基または第2級アミノ基を有しかつ1個以上の水酸基を持つアミン化合物と樹脂中のイソシアネート基とのウレタン反応またはビュウレット化反応。
- (d) 分子内に1個以上の第2級アミンを有し、少なくとも1個以上の第1級アミノ基を有するアミンとケトンより誘導されるケチミン化合物とエポキシ基との反応後加水分解によりケトンを分離させ第1級アミノ基を再生させる方法。(特開昭59-129270参照)
- (e) ポリメルカプト化合物中のメルカプト基と樹脂中のエポキシ基との反応。
- (f) 上記樹脂中の水酸基と上記活性メチレン基含有化合物とのエステル化反応及びエステル交換反応。(特開昭57-83568参照)
- (g) 上記活性2重結合含有化合物と上記樹脂中の水酸基とのエステル化またはエステル交換反応または上記樹脂中のエポキシ基とのエー

ルアミン、メチルプロパノールアミン等第2級アルキルアルカノールアミン、モノメチルアミノエチルアミン、モノエチルアミノエチルアミン、モノメチルアミノプロピルアミン、モノエチルアミノプロピルアミン等1分子中に1個の第1級アミノ基と1個の第2級アミノ基を有するジアミン、エチレンジアミン、1,4ブタンジアミン、1,6ヘキサレンジアミン、フェニレンジアミン、ピペラジン等第1級ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等ポリアミン及び上記ジまたはポリアミンとアジピン酸、アゼライン酸、マレイン酸等の有機ジカルボン酸との縮合生成物であるポリアミドポリアミン及び上記アミン化合物のうちモノメチルアミノエチルアミン、モノエチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジブチレントリアミン等の1分子中に1個の第2級アミノ基を有しかつ1個以上の第1級

テル化反応(特開昭57-83568参照)

上記カチオン性を付与するためのアミノ基導入方法としては、化合物(A)中の活性水素がアミノ基により導入されている場合はこのアミノ基がカチオン性を付与し、それ以外の場合は、アミノ基含有化合物を化合物(A)並びに化合物(B)にこれら活性水素及び活性2重結合が反応により失なわれることのないように公知のあらゆる化学反応により結合させて得る。

かかる第1級または第2級アミノ基を含有する化合物としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノプロピルアミン等の第1級アルキルアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン等第1級アルカノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等第2級アルキルアミンジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、エチルエタノール

アミノ基を含有するポリアミンとメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトンとの反応により得られるケチミン化合物等が挙げられる。

上記チオール基を含有する化合物としては例えばグリコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリアミンをモノメルカプトモノカルボン酸あるいは一般式、 $R'OO-C-R-SH$ (式中、Rは炭素原子数1~20の置換アルキレンを含むアルキレンのような2価有機残基、R'はメチルやエチルのような $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す)で示されるこれらの低級アルキルエステルを反応させることで調整されるものが挙げられる。

かかるポリエステルポリオールとしては例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール等とテレフタル酸、ヘキサハイドロフタル酸、アジピン酸、アゼライ

ン酸等の有機ジカルボン酸あるいはこれらの無水物と反応させて得られる重合ポリエステルが挙げられる。

かかるポリエーテルポリオールとしては例えば、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール等が挙げられる。

かかるポリアミンとしては例えば、上記ジまたはポリアミン及びポリアミンおよびポリアミドポリアミン等が挙げられる。

かかるモノメルカプトモノカルボン酸としては、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メチルカプトプロピオン酸等が挙げられる。

上記活性メチレン基含有化合物としては、例えばマロン酸、マロン酸モノメチルエステル、マロン酸モノエチルエステル、マロン酸ジメチルエステル、マロン酸ジエチルエステル、コハク酸

ル、エステル、エーテル、ケトン等の溶剤及びギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸等の有機酸を加え、室温～150℃の温度で充分に攪拌混合した後、水または上記有機酸の水溶液または本発明の必須成分である、カチオン電着可能な水性樹脂の水分散液と混合し、室温～95℃の温度で攪拌して付加重合反応をさせて得られる。当然化合物(A)と化合物(B)を混合し加熱した段階で長時間保持すれば、付加重合反応が充分行われゲル化物が製造されてしまうため、付加重合反応が全く起こらないか、一部だけ起こった時点で次の水または有機酸水溶液またはカチオン電着可能な水性分散液と混合し、これら媒体中に微小粒子として分散した後、付加重合反応を完全に行わせ内部既架橋粒子とする。

本発明における既架橋微小樹脂粒子は、前記カチオン電着可能な水分散性樹脂固形分100重量部あたり、0.1～40重量部添加されているが好ましく、0.1重量部未満では

、コハク酸モノエチルエステル、コハク酸ジブチルエステル、シアンアセトアミド、シアジ酢酸、シアン酢酸エチルエステル、アセト酸メチルエステル、アセト酢酸エチルエステル、アセト酢酸ブチルエステル等が挙げられる。

本発明に用いる α 、 β エチレン性不飽和カルボニル化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸及びこれらとメタノール、エタノール、アルバノール、ブタノール、アクルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコールトリメチロールアルバン、ペンタエリスリトール、フェノール、4,4ジフェノールプロパン等とのエステル化合物が挙げられる。

既架橋微小樹脂粒子の製造法

本発明に用いる既架橋微小樹脂粒子は、上記活性水素含有化合物(A)と活性2重結合含有化合物(B)と必要により水、アルコー

充分な端面防錆性能が得られず、また40重量部より多く添加すると、既架橋の性質上、電着塗装中のジュール熱で溶融せず、当分野で言われるところの塗膜抵抗が均一に得られないため、欠陥の多い不均質な塗膜が得られたり、充分なつきまわり性が得られなかったりし好ましくない。

〔実施例〕

以下に具体的実施例を挙げ本発明をさらに詳しく述べるが本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例中に特記せぬ限り部および%は全て重量基準である。

活性水素含有化合物(A)製造例

製造例1

温度計、還流管、攪拌器のついた3颈4ツ口フラスコに、エポキシ当量475のビスフェノールA型エポキシ樹脂950部、プロピレングリコールメチルエーテル588部を仕込み、攪拌下で110℃に加熱し、溶解させる。その後80℃に冷却し、メチルエチルケ

トン2モルとジエチレントリアミン1モルとから調整されたジケチミン化合物422部を加え、80℃で2時間保持した後、酢酸12部と純粋180部を加え、80℃で1時間反応させて1分子中に第1級アミノ基を2個含有する化合物A-1を得た。

製造例2

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、メチルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートの比が1:1から成る数平均分子量2200のアクリルポリオール樹脂のメチルエチルケトン溶液(樹脂固形分75%、水酸基当量216mgKOH/樹脂固形分1g)1100部を仕込み、攪拌を開始する。マロン酸モノエステル452部、ジメチルペンジルアミン3部を加え、165℃で3時間反応させ酸価25の化合物A-2を得た。

製造例3

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、エポキシ当量950のビスフェノールF型エ

ルイソブチルケトン溶液(固形分91.5%)376部を60分にわたり連下し、半ブロック化イソシアネート化合物を調整する。この化合物を先のポリエテルポリオール樹脂液に除々に加え70℃で3時間反応させて化合物A-4を得た。

活性2重結合含有化合物(B)製造例

製造例5

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、オキシラン酸素含有量6.5%、数平均分子量1800のエポキシ化ポリブタジエン樹脂(日石化学社製E-1800-6.5)1000部、エチレングリコールブチルエーテル377部、メチルエタノールアミン131部を仕込み、170℃で6時間、窒素気流中で反応させた。その後120℃まで冷却し、アクリル酸81.4部、ハイドロキノン88部およびエチレングリコールエチルエーテル27.1部を加え、120℃で4時間反応させて活性2重結合含有化合物B-1を得た。

ボキシ樹脂950部とエチレングリコールブチルエーテル407部を仕込み攪拌下で110℃にて溶解させる。その後60℃まで冷却し、ジエタノールアミン105部を加え、120℃で2時間反応させる。その後メルカプト安息香酸462部を加え、170℃で5時間反応させて酸価1.5の化合物A-3を得た。

製造例4

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、水酸基価215mgKOH/gのポリエステルポリオール樹脂(日本ポリウレタン社製ニッポラン1100)1100部、メチルイソブチルケトン472部を仕込み、攪拌下70℃で溶解させる。

一方同様な2ℓ4ツ口フラスコにメチルイソブチルケトン340部、2,4トリレンジイソシアネート348部を仕込み、攪拌下で25~30℃にて、モノメチルアミノプロピルアミン1モルとメチルイソブチルケトン1モルとから調整されたケチミン化合物のメチ

製造例6

製造例1と同様な1ℓ4ツ口フラスコに、無水マレイン酸196部と2-ヒドロキシエチルアクリレート232部を仕込み65℃でトリエチルアミン0.9部加え1時間反応させて酸価260mgKOH/gの化合物を調整する。

別の3ℓ4ツ口フラスコに、エポキシ当量180のノボラック型エポキシ樹脂1200部、エチレングリコールブチルエーテル514部ジエタノールアミン490部を仕込み、90℃で1.5時間反応させた後、上記無水マレイン酸と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの化合物428部、ハイドロキノン2部を加え、120℃で3時間反応させ酸価0.5の化合物B-2を得た。

製造例7

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、トルエン514部を仕込み、約110℃で還流させる。これに、別容器にn-ブチルアク

リレート200部、メチルメタクリレート400部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート400部、ジブチルパーオキサイド50部を仕込み攪拌混合したものを、3時間に渡って滴下し、その後115℃で2時間反応を続けた後、80℃に冷却する。

続いて無水マレイン酸294部とトリブチルアミン10部を加え、100℃で4時間反応させ酸価130mgKOH/gの反応物を得た。グリシジルメタクリレート426部を加え120℃で4時間反応させて酸価3.5mgKOH/gの化合物B-3を得た。

既架橋微小樹脂の製造例

製造例8

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、上記化合物B-1、1067部、変性脂肪族ポリアミン(旭電化社製アデカハードナーEH-266、アミン価345mgKOH/g)300部及びイソプロパノールアミン325部を加え、攪拌下で60℃にて30分混合する。

時間混合する。その後ギ酸13.8部を加え10分間混合した後、製造例8と同様にして純水2500部中に、かかる樹脂混合物833部を20分間に渡り徐々に加えた後、60℃で3時間攪拌を続け、既架橋微小樹脂粒子の水分散液Iを得た。この固形分は20%、塩基価は29ミリg当量/g、粒径は0.3μm、ゲル分率は88%であった。

製造例10

製造例1と同様な5ℓ4ツ口フラスコに、上記化合物A-2、400部、上記化合物B-2、500部、エチレングリコールエチルエーテル330部、酢酸19.2部を仕込み、60℃で2時間攪拌混合を行った後、純水1950部を徐々に加え、さらに80℃で3時間攪拌を続け固形分25%、粒径0.2μmの既架橋微小樹脂粒子の水分散液Jを得た。このもののゲル分率は80%であり、塩基価は1.0ミリ当量/gであった。

製造例11

この間にステンレス製4ℓの円筒型容器に純水2500部と酢酸15部を仕込み、ディスペンサ攪拌下で60℃に保持しておく。これに上記樹脂混合物の621部を20分間に渡り徐々に加えた後、60℃にて3時間攪拌を続け、既架橋微小樹脂粒子の水分散液Hを得た。

このものの固形分は20%であり、また塩基価は1.7ミリg当量/gであり、粒径をレーザ散乱法による粒径測定器(大塚電子社製LP3000/3100)にて測定したところ0.1μmであった。またこの水分散液にTHFを加えた後遠心分離により不溶解分を測定したところ全固形分の95%であった。(以下これをゲル分率と呼ぶ)

製造例9

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、上記化合物A-1、1428部、上記化合物B-1、666部及びエチレングリコールブチルエーテル406部を仕込み、50℃で1

製造例1と同様な3ℓ4ツ口フラスコに、上記化合物A-3、1265部、上記化合物B-3、667部、イソプロパノール568部、ギ酸19.3部を仕込み、80℃で1時間攪拌混合する。その後、製造例8と同様に、4ℓステンレス容器中の純水2500部を60℃に保ち、これにかかる樹脂混合物840部を20分間に渡り投入した後60℃で3時間保持し、固形分20%、粒径1.1μm、塩基価0.4ミリg当量/gの既架橋微小樹脂粒子の水分散液Kを得た。このもののゲル分率は85%であった。

製造例12

製造例1と同様な5ℓ4ツ口フラスコに、上記化合物A-4、1470部、トリメチロールプロパントリアクリレートエステル102部、エチレングリコールエチルエーテル123部を仕込み、50℃で1時間攪拌混合した後、純水2673部と乳酸40部の混合物を30分にわたって徐々に加えた後、70

で4時間攪拌を続けて、固形分25%、粒径0.8 μ 、塩基価2.2ミリg当量/gの既架橋微小樹脂粒子の水分散液Lを得た。このもののゲル分率は98%であった。

製造例13

製造例1と同様な3 $\frac{1}{2}$ 4ツ口フラスコに、上記化合物B-2、1250部、トリメルカプトプロピオン酸トリメチロールプロパンエステル100部を仕込み、80℃で2時間攪拌混合した後、このうちの614部を70℃の純水1877部と酢酸9部の混合物に20分にわたって徐々に投入し、その後60℃で3時間攪拌を続け、固形分20%、粒径0.5 μ 、塩基価2.0ミリ当量/gの既架橋微小樹脂粒子の水分散液Mを得た。このもののゲル分率は90%であった。

製造例14

製造例1と同様な3 $\frac{1}{2}$ 4ツ口フラスコに、上記化合物B-3、1333部とエチレングリコールブチルエーテル259部を仕込み、

電化佛製)500gを加え80~85℃で1時間保持しながら充分混合しカチオン型水性樹脂を得た。次に上記樹脂45gとエチレングリコールエチルエーテル45gと酸化チタン135gとカーボンブラック7gを1 $\frac{1}{2}$ マヨネーズビンに入れ、ガラスビーズ300gを加えてクイックミルにて分散し顔料分散液を得た。さらに4 $\frac{1}{2}$ ステンレスバットに上記樹脂540gと上記顔料分散液232gとギ酸85gを加え、ディスパーにて攪拌しながらイオン交換水2179.5gを徐々に加えて十分に混合して固形分20%のカチオン型水性分散液Oを得た。

製造例16

前記カチオン型水性樹脂45g、エチルセロソルブ45gと酸化チタン120gとカーボンブラック7gと塩基性ケイ酸鉛35gを1 $\frac{1}{2}$ マヨネーズビンに入れガラスビーズ300gを加えてクイックミルにて分散し顔料分散液を得た。

攪拌下で60℃にて、トリエチレンテトラミン100部を加え、60℃でさらに30分間攪拌する。このものの769部を製造例8と同様にして、55%の純水1718部とギ酸12.6部の混合物中に15分間にわたって投入し、さらに35℃で3時間攪拌を続けて固形分18%、粒径1.7 μ 、塩基価2.5ミリg当量/gの既架橋微小樹脂粒子の水性分散液Nを得た。このもののゲル分率は93%であった。

カチオン型水性樹脂及びその水性分散液の製造例製造例15

清浄な4 $\frac{1}{2}$ 4ツ口フラスコでエビコート#1004(シェル佛製エビビス型エポキシ樹脂)1900gをエチレングリコールエチルエーテルを700gに溶解させ、ジエタノールアミン200gを加えて60~65℃で1時間保持後120℃に昇温し1時間保持する。続いて80℃まで冷却して、ブロックイソシアネート型硬化剤EH-117-20(旭

次に4 $\frac{1}{2}$ ステンレスバットに上記カチオン型水性樹脂540gと上記顔料分散液252gとギ酸8.5gを加えディスパーにて攪拌しながらイオン交換水2259.5gを徐々に加え、充分に混合して固形分20%のカチオン型水性分散液Pを得た。

(実施例1~9及び比較例1,2)

上記既架橋微小樹脂粒子H~Nとカチオン型水性樹脂の水性分散液O、Pとを所定の割合で混合して調整したカチオン電着塗料で、リン酸亜鉛処理したガル鋼板並びに、カッターナイフ刃(オルファ社製)にカチオン電着塗装し、外観、ソルトスプレーテストを行った結果を第1表に示す。

第1表

No	実 施 例									比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
カチオン電着塗料	O	O	O	O	O	P	P	P	P	O	P
既架橋微小樹脂 粒子の水分散液	H	H	H	I	J	K	L	M	N	なし	なし
添加量〔%〕(*1)	1	2	5	3	3	3	3	3	3	-	-
焼 付 条 件	170℃, 20分										
塗膜厚〔μ〕	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
塗 膜 外 観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐ソルトスプレー性(*2)	2.5	2.3	2.6	2.5	2.5	2.8	2.8	2.4	2.5	2.8	2.7
エッチ防食性(*3)	5	3	0	0	2	1	1	0	3	200	180

(注)

(*1): 微小樹脂粒子固形分のカチオン電着塗料固形分に対する重量百分率

(*2): 試験板平面部にクロスカットを入れ、JIS Z 2371塩水噴霧試験960時間後のカット部よりの錆幅〔mm〕

(*3): 前述のカッター刃に、平面部が20μとなるように塗装を行い、所定の焼付けを行い試験板をつくる。これを、そのエッチ部(刃部分)を上向きにしてソルトスプレー試験機にセットし、JIS Z 2371塩水噴霧試験168時間実施後のエッチ部の錆個数

〔発明の効果〕

本発明の方法に従うと、従来と同様な良好な外観、防錆力を保ったまま、優れたエッチ部防錆力を持ったカチオン電着塗膜が得られる。

特許出願人 神東塗料株式会社